

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

矽橡膠胺解產物之改質與應用

Modification and Application of the Aminolysis Product of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 89-2216-E-032-009-

執行期間：89 年 8 月 1 日 至 90 年 7 月 31 日

計畫主持人： 張正良
共同主持人： 李世仁

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份
赴大陸地區出差或研習心得報告一份
出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
國際合作研究計畫國外研究報告書一份

執行單位： 淡江大學化工所

中 華 民 國 90 年 10 月 31 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

矽橡膠胺解產物之改質與應用

Modification and Application of the Aminolysis Product of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber

計畫編號：89-2216-E-032-009-

執行期限：89 年 08 月 01 日至 90 年 07 月 31 日

主持人：張正良 淡江大學化工系 副教授

共同主持人：李世仁 中華開發工業銀行 專案經理

計畫參與人員：詹智勳 蔡松芳 研究生

一、中文摘要 (關鍵辭：矽橡膠、胺解、聚尿脂樹脂)

本研究是在強鹼催化下以二乙胺與乙醇裂解商用室溫硬化型矽橡膠，將裂解產物改質成末端基具有-ROH 基的直鏈型聚矽氧烷化合物，使其能順利地與二異氰酸鹽反應，進行 PU 的合成，其中 $R = CH_2CH(CH_3)COOCH_2CH_2-$ 。

改質的過程是先將末端帶有乙氧基的裂解產物在酸催化下水解成羥基，再與氯二甲基矽烷進行縮合反應得到氯化物。最後加入 2-HEMA，以六氯鉍酸為觸媒，在 45℃ 下進行矽氫化反應，合成平均分子量約為 5000 的最終改質產物 HOR-PDMS-ROH。所有實驗改質步驟的產物都以 FT-IR 及 1H -NMR 確認其結構式。

以最終的產物為添加劑合成的 PU 樹脂經 DSC 與 TGA 測試結果顯示玻璃轉移溫度隨著添加量而下降，而熱裂解溫度並沒有顯著的改變。

Abstract

The aminolysis product of the room temperature vulcanized silicone rubber was modified and used as an additive in the synthesis reaction of polyurethane resin. In order to improve the compatibility of the polysiloxane additive and the diisocyanate used in the PU synthesis reaction, the terminal groups of the modified aminolysis product had a chemical structure of -ROH with $R = CH_2CH(CH_3)COOCH_2CH_2-$.

The ethoxy end group of the RTV aminolysis product was first modified by hydrolysis reaction with the aid of an acid to form polysiloxanediol. Chlorodimethylsilane was then added and reacted with the polysiloxanediol to form polysiloxane hydride. The designed final product was

obtained by the hydrosilylation of the hydride product and 2-HEMA at 45℃. The average molecular weight and structure of the product formed in each modification step were analyzed by GPC, FTIR and NMR.

The synthesized PU resin was tested by DSC and TGA. The experimental results showed that the glass transition temperature of the modified PU resin was decreased when the amount of additive was increased. The thermal stability of the resin was affected slightly by the additive addition.

Keyword: Silicone Rubber, Aminolysis, Polyurethane

二、計畫緣由與目的簡介

聚矽氧烷化合物與泛用有機高分子材料比較具有相當優秀的性質，例如低毒性、低表面張力、抗氧化性、抗紫外線、化學安定性、高介電常數、適用溫度範圍廣等等，因此成為具代表性的功能性高分子材料，被大量地運用在各種不同的工業產品之中。有機高分子材料常以矽氧烷化合物為改質劑，改善其排水性、透氣性、及耐候性，而此類特化品的價格通常偏高，大幅增加產品的製造成本。由於目前國內並無生產聚矽氧烷化合物原料的技術與能力，所以工業上所需要的原料完全依賴進口，如果能將每年大量廢棄的矽橡膠回收利用，將其改質成具有高經濟價值的特用化學品的話，不僅會有相當可觀的經濟效益，對於環境的保護更有莫大的助益。

本研究將室溫硬化型矽橡膠(RTV)裂解產物改質後運用於 PU 的合成，測試產品的性質，供產業界參考。一般來說，要將聚矽氧烷化合物(如 PDMS)添加進 PU 的合成系統中，聚矽氧烷化合物的末端基必須帶超過 4 個碳的羥烷基(-ROH)，以提高與 PU 原料的相容性，俾使聚矽氧烷化合物與二異氰酸鹽化學反應能順利進行。

本研究將末端帶乙氧基及羥基的 RTV 的胺解產物 EtO-PDMS-OH，經一系列反應後，改質為 HOR-PDMS-ROH，其中 R 為具有 6 個碳的有機基團，能夠很容易地與二異氰酸鹽進行反應。

三、實驗方法

從矽橡膠的裂解到產物改質成 HOR-PDMS-ROH 進而合成出 PU，本研究分成 5 個階段進行。第一個階段為利用胺類能夠和矽橡膠膠聯結構進行親核反應分解矽氧鍵的原理，選擇二乙胺當裂解劑，並利用乙醇提高氫氧化鉀於二乙基胺的溶解度，以增快裂解速度【1】。第二階段，將裂解產物 EtO-PDMS-OH 利用鹽酸催化，進行水解反應得到第一改質物 HO-PDMS-OH【2】。第三階段，因為-Si-OH 與-Si-Cl 能進行縮合反應，所以將 HO-PDMS-OH 與氯二甲基矽烷反應，得到第二改質物 H-PDMS-H【3】【4】【5】。第四階段，將 H-PDMS-H 與 2-HEMA 在六氯鉍酸的催化下進行矽氫化反應，得到最終改質物 HOR-PDMS-ROH。第五階段，將最終改質產物加入 PU 的合成反應中，觀察其對於 PU 產品的性質有何影響。

實驗步驟

1. 製作 EtO-PDMS-OH

取 200 克 RTV 放入三頸反應瓶中，以 1000 毫升甲苯澎潤 8 小時，將 16 克氫氧化鉀溶於 230 克乙醇再與 240 克二乙基胺混合後加入反應瓶反應 6 小時，用旋轉濃縮裝置減壓移除甲苯(85℃)，將產物分子量及結構以 GPC、FT-IR，及 ¹H-NMR 進行分析。

2. 製作 HO-PDMS-OH

將 136 克 EtO-PDMS-OH 與 250 克二氧己環放入單頸反應瓶中，攪拌並加熱至 90℃，將 2 克 12N 鹽酸與 6 克蒸餾水混合後加入反應瓶，1 小時後再加入 6 克蒸餾水繼續反應 2 小時，減壓蒸餾移去二氧己環，以蒸餾水萃取產物至中性，分析產物結構。

3. 製作 H-PDMS-H

取 60 毫升乙醚與 4.3 毫升氯二甲基矽烷放入單頸反應瓶中，通入氮氣以磁石攪拌並冰浴，將 60 毫升乙醚、5.2 毫升三乙基胺與 30 克 HO-PDMS-OH 均勻混合，緩緩滴入反應瓶中反應 1 小時後回到室溫，繼續反應 12 小時，純化產物並進行分析。

4. 製作 HOR-PDMS-ROH

取 24 克 H-PDMS-H、2 滴六氯鉍酸

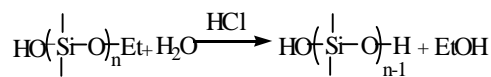
觸媒與 100 毫升甲苯放入單頸反應瓶中以磁石攪拌並加熱至 45℃，將 4 克 2-HEMA 與 20 毫升甲苯於等壓漏斗中混合，慢慢滴入反應瓶中，反應 4 小時後移去甲苯，以甲醇與蒸餾水萃取純化產物，並進行分析。

5. 合成 PU

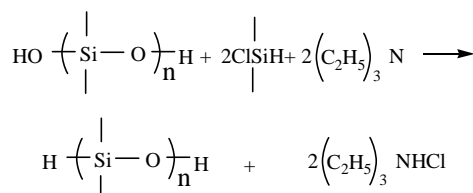
取 PTMG(75、73、70、60.7 克)，HOR-PDMS-ROH(0、3.6、7、17.8 克)DMF75 克，MDI 9.375 克置於三頸反應瓶中，通入氮氣，以機械攪拌並以油浴加熱至 85℃，1.5 小時後再加入 MDI 17.4 克，丁二醇 6.3 克 DMF210 克，反應一小時，將產物製成薄膜在真空烘箱中以 50~60℃ 乾燥一個星期，最後進行 DSC 與 TGA 的測試。

四、結果與討論

- 經由 GPC 與 ¹H-NMR 的分析，胺解 RTV 可得到平均分子量約 4400 的高分子產物 EtO-PDMS-OH，產物的 ¹H-NMR 的化學位移分析列於表一。
- EtO-PDMS-OH 進行水解時，必須加熱至 90℃，因為在此溫度下，所有的反應物與觸媒才能與溶劑互溶，反應後可得到平均分子量約 3800 的 HO-PDMS-OH，其水解反應式如下：



- 經由 FT-IR 的吸收圖分析，無法很清楚的看到-OH 基的訊號，這是因為 FT-IR 的分析能力較弱，只能看到吸收度強大的分子鍵，對於含量少的末端基無法清楚量測，不過於 ¹H-NMR 的分析圖中，可清楚的證明-Si-OH 的存在。(圖一、圖二、圖三)
- HO-PDMS-OH 與氯二甲基矽烷經由縮和反應而可到 H-PDMS-H，其反應方程式如下：



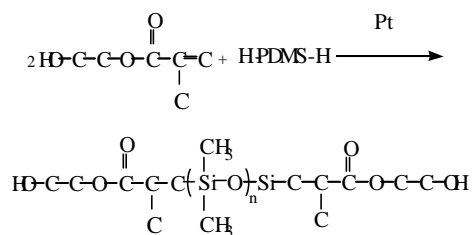
經由 GPC 與 ¹H-NMR 的分析，其產物的平均分子量約為 3800。

- EtO-PDMS-OH 水解成 HO-PDMS-OH 分子量下降，其原因是

HO-PDMS-OH 在觸媒稀鹽酸的催化下會裂解。HO-PDMS-OH 縮合成 H-PDMS-H 時分子量並無明顯的改變,原因是縮合時產生的鹽酸馬上與三乙基胺發生中和反應,行成鹽類沉澱。溶液的酸鹼值趨近中性,所以分子量不會有太大的變化。

6. 在最終改質產物的合成過程中,由原料與產物的 FT-IR 的特性峰分析 2160 cm^{-1} 為 Si-H 的訊號, 1720 cm^{-1} 為 C=O 的訊號, 1640 cm^{-1} 為 C=C 的訊號。經過反應後 Si-H 與 C=C 的訊號消失,再與 $^1\text{H-NMR}$ 作比對,證明合成出 HOR-PDMS-ROH。(圖四、圖五、圖六)

其反應方程式如下所示：



經由 GPC 與 $^1\text{H-NMR}$ 的分析,其產物的平均分子量約為 5000。

7. 將不同比例(1%、2%、5%)的 HOR-PDMS-ROH 當成二元醇與二異氰酸鹽進行反應,發現其溶點與熱解溫度並不會因為比例的不同而有太明顯的變化,這是因為添加的比例並不多,對於熱性質並沒有太大的改變。(圖七、圖八)
8. 在 DSC 的圖中,可發現在 -30 左右出現了結晶的峰,這是因為反應中,硬質部與軟質部會規則的排列,在氫鍵的作用之下,出現了結晶的情形。(圖八)
9. 在 DSC 圖中,發現 T_g 點會因增加 PDMS 在 PU 中的含量而降低,這顯示出 PU 的耐候性質有因為添加改質劑,而有所改善。(圖八)
10. 在 DSC 圖中,20 左右出現相當強的吸熱反應,這是由於所選用的單體丁二醇與 PTMG 其成份佔了將近 50%,並且溶點都在 20 附近。

五、計劃成果自評

本次計劃如預期地完成各項矽橡膠胺解產物的改質工作,順利地將最終改質產物作為 PU 合成的添加劑。矽橡膠回收再

利用於 PU 合成的製程為一獨創性的製程,在學術及應用上均有相當高的價值,應可作為專利申請之用。

唯原計劃中,本欲以 DSOH 合成出 HOBU-PDMS-BuOH,但 DSOH 在世界各國中均已停產,因考慮未來於產業界商業化的實用性,以 2-HEMA 來取代 DSOH,實驗結果顯示其與二異氰酸鹽的反應性良好。

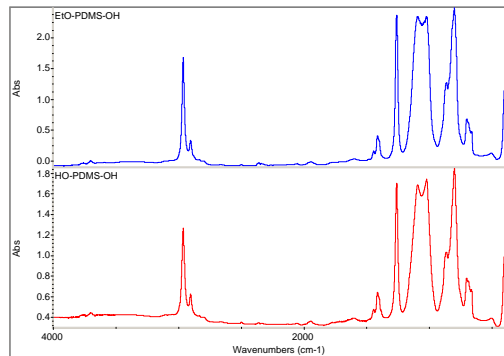
六、參考文獻

1. Y.C.Hsiao, L.W.Hill, and S.P.Pappas, J.Appl. Polym. Sci., 19, 2817 (1975)
2. Y.HU., Y.J.Chung and J.D.Mackenzie, J.Mater.Sci, 28,6549-6554 (1993)
3. S.Rubinsztajn, M.Cypryk and J.Chojnowski, J. Organomet. Chem., 367,27-37 (1989)
4. G.N.Babu and R.A.Newmark, Macromolecules, 24,4503 (1991)
5. 沙益安, "室溫熱化型矽橡膠胺解反應及產物改質之研究", 淡江大學化工研究所碩士論文, 1997 年 6 月

表一 $^1\text{H-NMR}$ 的化學位移分析

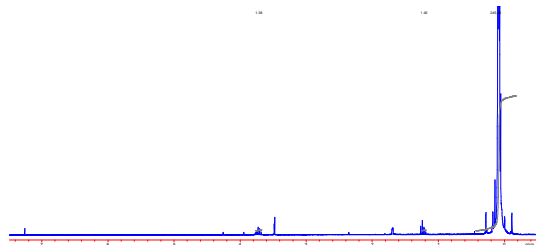
化學位移 ppm	氫原子的位置
0.09	-Si- <u>CH</u> ₃
0.58	-Si- <u>CH</u> ₂ -CH ₂ -
1.21	-Si-O-CH ₂ - <u>CH</u> ₃
1.41	-Si-CH ₂ - <u>CH</u> ₂ -
1.53	<u>H</u> ₂ O、CH ₃ <u>O</u> H
3.48	<u>CH</u> ₃ OH
3.76	-Si-O- <u>CH</u> ₂ -CH ₃
4.72	-Si- <u>H</u>

圖一 EtO-PDMS-OH 與 HO-PDMS-OH 的 IR 圖譜

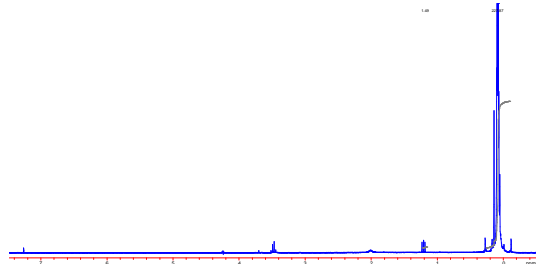


800 cm^{-1} 與 12700 cm^{-1} 為 Si-C 的訊號，
1025 ~1100 cm^{-1} 為 Si-O 的訊號，
2800~3000 cm^{-1} 為 C-H 的訊號。

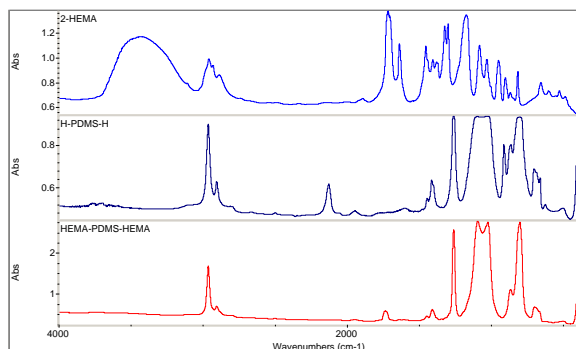
圖二 EtO-PDMS-OH 的 NMR 圖譜



圖三 HO-PDMS-OH 的 NMR 圖譜

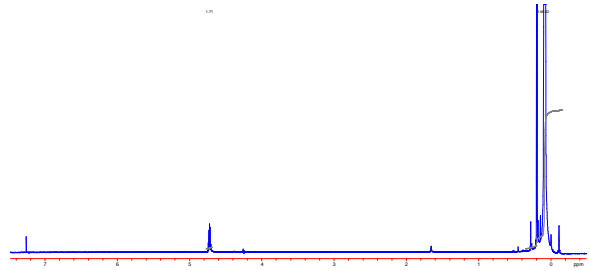


圖四 2-HEMA、H-PDMS-H 與 HOR-PDMS-ROH 的 IR 圖譜

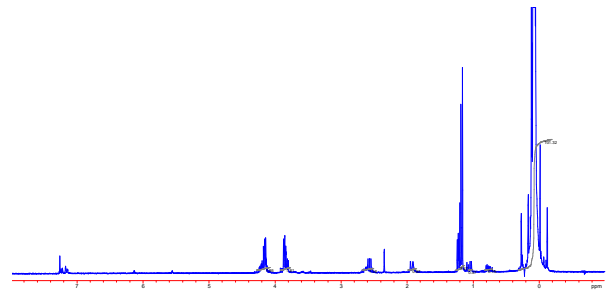


1720 cm^{-1} 為 C=O 的訊號, 1640 cm^{-1} 為 C=C 的訊號, 2160 cm^{-1} 為 Si-H 的訊號。

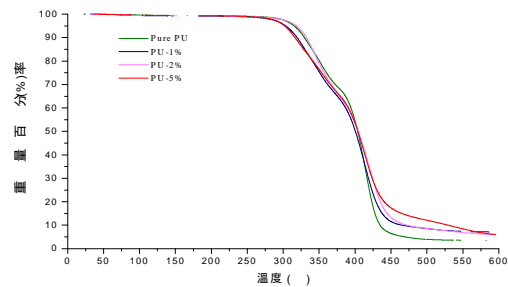
圖五 H-PDMS-H 的 NMR 圖譜



圖六 HOR-PDMS-ROH 的 NMR 圖譜



圖七 純 PU 與添加 1 % 2 % 5 % HOR-PDMS-ROH 的 TGA 圖



PU 的熱裂解溫度約 300

圖八 純 PU 與添加 1 % 2 % 5 % HOR-PDMS-ROH 的 DSC 圖

